

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 1 7 6 2 5 2

(43) 【公開日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 7 月 9 日

(54) 【発明の名称】 改良されたプレポリマー組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08G 18/10 NFT

18/82 NGU

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【出願形態】 O L

【全頁数】 5

(21) 【出願番号】 特願平 6 - 3 2 2 8 0 2

(22) 【出願日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 1 2 月 2 6 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 1 2 6

【氏名又は名称】 三井東圧化学株式会社

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 【発明者】

【氏名】 松坂 康弘

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地
三井東圧化学株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 村田 尚洋

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地
三井東圧化学株式会社内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 176252

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) July 9 day

(54) [Title of Invention] PREPOLYMER COMPOSITION WHICH IS IMPROVED. □

□ □

□

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08G 18/10 NFT

18/82 NGU

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 5

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 3228 02

(22) [Application Date] 1994 (1994) December 26 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 00000 31 26

[Name] MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. (DB 69-053-6982)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) [Inventor]

[Name] Matsuzaka Yasuhiro

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982)

(72) [Inventor]

[Name] Murata Naohiro

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-

(72)【発明者】

【氏名】石川 恵子

【住所又は居所】神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地
三井東圧化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】高柳 弘

【住所又は居所】神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地
(57)【要約】

【構成】 比較的高分子のジオールと、過剰量のMDIとを反応させて部分プレポリマーを製造したのち、遊離のMDIを減圧留去することにより得られる改善されたプレポリマー組成物。

【効果】 物性の良いポリウレタン成形物を与える原料として優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2, 4'-体 (2, 2'-体を含む) を 0.3 重量%以上含有する、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、 M_w/M_n が 3.0 以下である活性水素を 2 個有する分子量 250~4000 の直鎖状分子とを、イソシアネート基と活性水素基の当量比 2.5 以上 10.0 以下で反応させて製造したプレポリマーを減圧蒸留法にて、遊離のジフェニルメタンジイソシアネートを留去し、その含有量を 1 重量%以下とし、かつ、 M_w/M_n が 5.0 以下とすることを特徴とする改良されたプレポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリウレタン、あるいはポリウレタンウレア成形物（以下、単にポリウレタン成形物と称する）用の改良されたプレポリマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、実質的に橋かけ構造を有しないポリウレタン溶液から弾性繊維、弾性フィルム、エラストマー状の各種成形品、人工皮革の表面膜や各種塗料などの表面被覆物、含浸剤などに優れたゴム状弾性を有する種々の物品が製造されている。また、天然ゴムと比べて機械強度が

6982)

(72) [Inventor]

[Name] Ishikawa Keiko

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982)

(72) [Inventor]

[Name] Takayanagi, Hiroshi

(57) [Abstract]

[Constitution] Reacting with diol of comparative polymer, and MDI of excess quantity afterproducing portion prepolymer, it is acquired by vacuum distillation doing free MDI the prepolymer composition which is improved.

[Effect(s)] It is something which is superior as starting material which gives polyurethane molded article where property is good.

[Claim(s)]

[Claim 1] 2,4'-isomer (2,2'-isomer is included.) 0.3 wt% or greater is contained, 4, 4'-di phenyl methane diisocyanate, straight chain molecule of molecular weight 250 to 4000 which 2 it possesses active hydrogen where the M_w/M_n is 3.0 or below, Reacting with equivalent ratio 2.5 or greater 10.0 or below of isocyanate group and active hydrogen group, prepolymer which it produces prepolymer composition where with reduced pressure distillation method, it removes free diphenylmethane diisocyanate, designates content as 1 wt% or less, at same time, designates that the M_w/M_n makes 5.0 or below as feature and is improved.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards prepolymer composition where polyurethane or polyurethane urea molded article (Below, it names polyurethane molded article simply.) is improved.

[0002]

[Prior Art] Until recently, elastic fiber, elastic film and elastomeric various molded article, the various goods which possesses surface film of artificial leather and rubbery elasticity which is superior in various paint or other surface coating and impregnating agent etc is produced from polyurethane

大きく、更に耐久性にも優れているという特徴をもっている。このポリウレタン成形物は、有機ジイソシアナートと活性水素を2個有する分子量250～4000の比較的高分子のジオール（以下ジオールと称する）によるプレポリマー化反応を行い、その後、溶媒を添加後ジアミン等を用いて鎖延長反応を行う2つの工程より製造されている。この溶液を用いる方法は固体状のポリウレタンをそのまま加熱溶融することにより成形する方法に比べて室温で流動性に富む系を扱えるため一般に取り扱いが容易であり、装飾的、工程的にも、より簡単に製造できる特徴がある。

【0003】しかしながら、プレポリマー製造工程においては、2, 4'-一体、2, 2'-一体を含む4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナートとジオールを当量比2.0で合成したプレポリマーではMDIによりジオールが2～3分子結合し、オリゴマーを生成すると共に未反応の遊離MDIが生成してしまう。オリゴマーの生成はハードセグメント間の距離を著しく増大させ、成形物の機械物性を著しく低下させる原因となり、また、遊離MDIの存在は、鎖延長時におけるハードセグメントの局在化の原因となり、粘度の急激な上昇（以下ゲル化と称する）、白濁化等ポリウレタン成形物製造上どちらも好ましくない。

【0004】このような問題を解決するため、未反応MDIの含量を低減することが考えられ、一般的に知られていることであるが、例えば、特公昭47-35317号、特開平4-100919号、特開平5-271432号、特開平5-272011号、特開平4-126821号明細中にジオールとMDIの当量比を1.4～1.6にて反応させる方法が開示されているが、未反応MDIの量は低減するものの、不十分であり、また、オリゴマーが大量に生成する。

【0005】さらに、一定の長さに伸長した後荷重を取り除いたとき、ポリウレタン成形物の弾性回復性は天然ゴムの回復性に比べ、劣るという欠点がある。このため、種々の弾性功能についてより一層の改良が求められている。すなわち、弾性功能として、高い破断伸度、変形歪みに対する応力変動が小さいこと、伸縮時のヒステリシス損失が小さいことが望まれている。

【0006】これらの弾性功能の改良を目的として種々の低融点ジオールを用いる試みがなされているが、上記の弾性功能を満足する水準には至っていない。例えば、特開昭59-179513号には低融点ジオールとしてエーテルエステルジオールを用いているが、ジオール成分にエス

solution which substantially does not possess crosslinked structure. In addition, furthermore is superior even in durability it has the feature that mechanical strength is large in comparison with natural rubber. This polyurethane molded article prepolymerization reaction due to diol (It names diol below .) of comparative polymer of molecular weight 250 to 4000 which 2 it possesses organic diisocyanate and active hydrogen does, after that, solvent after adding from 2 step which does chain extension making use of diamine etc has been produced. As for method which uses this solution because system which is rich to fluidity with room temperature in comparison with method which forms by heating and melting doing polyurethane of solid state that way, can be handled, handling is easy generally, there is a feature which can be reproduced more simply even in equipmentwise and processwise.

[0003] But, as with prepolymer which synthesizes 4, 4'-di phenyl methane diisocyanate and diol which include 2,4'-isomer and 2,2'-isomer regarding prepolymer production step, with equivalent ratio 2.0 the diol 2 to 3 molecules connects with MDI, forms oligomer unreacted free MDI forms. Formation of oligomer increasing distance between hard segment considerably, mechanical property of molded article becomes cause which decreases considerably, in addition, as for existence of free MDI, becomes the cause of localization of hard segment at time of chain lengthening, neither on the polyurethane molding production such as sudden rise (It names gelation below .) and clouding of viscosity is undesirable.

[0004] This kind of problem is solved for sake of, That content of unreacted MDI is decreased, to be thought, It is to be known generally, but for example Japan Examined Patent Publication Sho 47-35317 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-100919 number, the Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-271432 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-272011 number, method which reacts with the 1.4 to 1.6 has been disclosed equivalent ratio of diol and MDI in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-126821 number particulars, but quantity of unreacted MDI although it decreases, is insufficient, in addition, oligomer forms in large scale.

[0005] Furthermore, when in fixed length decompression after doing, removing the load, as for elastic recovery of polyurethane molded article there is a deficiency that is inferior in comparison with recoverability of natural rubber. Because of this, improvement of further is sought concerning the various elastic function. As namely, elastic function, it is desired that stress variation for high elongation at break and strain is small and hysteresis loss at time of extension and retraction being small.

[0006] Attempt which uses various low melting point diol with improvement of these elastic function as object has done, but it has not reached to level which satisfies above-mentioned elastic function. As low melting point diol ether ester diol is used to for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-

ル結合基が存在するために耐加水分解性、耐カビ性等の耐久性に劣り、新たな問題を生じている。また、ジオール成分としてポリテトラメチレングリコールにエチレンオキサイド、プロピレンイキサイド、ポリブチレンオキサイドなどを付加したジオール、または、テトラヒドロフランと前記アルキレンオキサイドとの共重合アルキレンエーテルグリコールを用いたポリウレタン重合体は耐水性や耐光性等の耐久性がポリテトラメチレングリコールのみを使用したポリウレタンに比較して大幅に低下する欠点がある。

【0007】また、プレポリマーを合成後、遊離のモノマーを減圧留去する方法は以前から知られており、例えば、特開昭54-149785号、特開昭61-221215号、特開昭63-278923号、特開平4-8719号、特開平4-202417号、特開平4-252220号明細等にジイソシアナートルエンの遊離モノマーを低減したプレポリマーからエラストマーを製造する方法が記載されているが、遊離MDIを低減した例は見あたらず、また、ウレタン弾性体組成物を製造する上でのポリウレタン溶液の製法について、溶媒中での不均一反応を低減し、凝集性の制御をおこなう事については記載がない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来の方法では解決不可能であった遊離MDIの低減とオリゴマー生成の低減という2つの課題を同時に解決し、紡糸用原液、フィルムあるいは成形用の溶液、表面被覆用の塗料溶液、若しくは含浸剤、接着剤溶液として、透明で安定性が良く、作業性の良い、ポリウレタン溶液を得、また、溶媒を除去して成形物を製造する際の物性向上を目的として、プレポリマーを改善することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意検討した結果、オリゴマー生成を低減するため、ジオールを過剰量のMDIと反応させ、また、得られた反応生成物（以後パーシャルプレポリマーと称する）を減圧蒸留法にて留去し、その含有量を低減することにより上記問題点を解決し、溶液の安定性、成形物の物性が向上することを見出し本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明は、次の通りである。2, 4'-体（2, 2'-体を含む）を0.3重量%以上含有する、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと、

179513 number, but being inferior to hydrolysis resistance and mold resistance or other durability because ester bonding group exists in diol component, it causes new problem. In addition, diol which adds ethylene oxide, propylene oxide and polybutylene oxide etc to polytetramethylene glycol as diol component, or, as for polyurethane polymer which uses the copolymer alkylene ether glycol of tetrahydrofuran and aforementioned alkylene oxide greatly is a deficiency which decreases by comparison with polyurethane to which water resistance and the light resistance or other durability use only polytetramethylene glycol.

[0007] In addition, prepolymer rear of synthesis, As for method which free monomer vacuum distillation is done being known from the time before, to be, for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 54 - 149785 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 221215 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 278923 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 8719 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 202417 number and method which produces elastomer from prepolymer which Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 252220 number particularly etc decreases free monomer of the diisocyanate toluene is stated, but example which decreases free MDI is not found, in addition, when producing urethane elastomer composition, concerning production method of the polyurethane solution, heterogeneous reaction in solvent is decreased, there is not statement concerning controlling cohesiveness.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] As for Problem That This Invention Seeks to Solve, with conventional method solution was impossible, 2 problem, decrease oligomer production decrease of free MDI is solved simultaneously, starting liquid for yarn-spinning, solution for film or formation, paint solution for surface coating, Or as impregnating agent and adhesive solution, stability is good with transparent, the workability is good, when you obtain polyurethane solution, in addition, removing the solvent, producing molded article, it is to improve prepolymer with property improvement as object.

[0009]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, In order result of diligent investigation, to decrease oligomer production in order to solve the above-mentioned problem, diol reacting with MDI of the excess quantity, in addition, it removed reaction product (It names from now on partial prepolymer.) which is acquired with reduced pressure distillation method, it solved above-mentioned problem by decreasing content, stability of solution, it discovered fact that property of molded article improves, arrived in this invention.

[0010] Namely, this invention is as follows. 2,4'-isomer (2,2'-isomer is included.) 0.3 wt% or greater is contained, 4, 4'-di phenyl methane diisocyanate, straight chain molecule of

Mw/Mnが3.0以下である活性水素を2個有する分子
量250~4000の直鎖状分子とを、イソシアナート基
と活性水素基の当量比2.5以上10.0以下で反応させ
て製造したプレポリマーを減圧蒸留法にて、遊離のジフェ
ニルメタンジイソシアナートを留去し、その含有量を1重
量%以下とし、かつ、Mw/Mnが5.0以下とすることを
特徴とする改良されたプレポリマー組成物。

【0011】改善されたプレポリマーとは、オリゴマー生
成が少なく、しかも、未反応で遊離のMDIが1.0%以
下のプレポリマーであり、このような特徴が、プレポリマ
ーと鎖延長剤との反応において、反応性の高い遊離のMDI
と鎖延長剤との反応を抑制することより、局所的な反応
を抑制する事が可能になり、しかも、凝集性の高い結合を
非局在化出来ることから、ポリウレタン溶液の安定性が増
す。また、溶媒除去時にもミクロな凝集性部分と非凝集性
部分との相分離をバランス良くおこなわせることから成形
物の物性が向上すると考えられる。

【0012】本発明におけるMw/Mnの値は、ゲルパー
ミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し
た。GPCの測定条件は次の通りである。溶出液：テトラ
ヒドロフラン、流速：1.0ml/分、カラムオープン温
度：40℃、カラム：TSKGEL GMHXL, G20
00HXL, G1000HXL(以上、東ソー社製)、検
出器：示差屈折計、Mw/Mnの値は、メインピークにつ
いて計算を行った。

【0013】本発明における改良されたプレポリマーは次
の2工程より製造される。すなわち、活性水素を2個有す
る分子量250~4000の直鎖状分子と当量比で2.0
以上10.0以下の過剰量MDIとの反応によりパーシャ
ルプレポリマーを製造する第一工程、得られたパーシャル
プレポリマー中の遊離MDIを減圧下にて留去する第二工
程より成立している。

【0014】第一工程において使用する有機ジイソシアナ
ートは、2,4'-体(2,2'-体を含む)を0.3重
量%以上含有し、残りが4,4'-体であるジフェニルメタ
ンジイソシアナート(以下MDIと称する)であって、一
部、カルボジイミド変性等の行われたMDIを含む。なお
、MDIは固形で入手しても良いし、熔融状態で入手して
使用しても良いが熔融状態のMDIの方が溶解作業を省け
るので好ましい。

【0015】活性水素を有する分子量250~4000の
直鎖状分子としては、ポリエーテルグリコール、ポリエス
テルグリコール、又はこれらの共重合体、混合物等が挙げ
られる。分子量が250未満では弾性性能が悪く、400
0超ではポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコー
ル製造上困難となる。適当なポリエーテルグリコールの主
なものにはポリアルキレンエーテル、たとえばポリテトラメ

molecular weight 250 to 4000 which 2 it possesses active
hydrogen where the Mw/Mn is 3.0 or below, Reacting with
equivalent ratio 2.5 or greater 10.0 or below of isocyanate group
and active hydrogen group, prepolymer which it produces
prepolymer composition where with reduced pressure distillation
method, it removes free diphenylmethane diisocyanate, designates
content as 1 wt% or less, at same time, designates that the Mw/Mn
makes 5.0 or below as feature and is improved.

[0011] Is improved prepolymer which, oligomer production to be
little, furthermore, free MDI is prepolymer of the 1.0 % or lower
with unreacted, this kind of feature, from fact that reaction with
free MDI and chain extender where reactivity is high at the time
of reacting with prepolymer and chain extender, is controled,
controlling local reaction becomes possible, furthermore, from
fact that the delocalization it is possible connection where
cohesiveness is high, the stability of polyurethane solution
increases. In addition, it is thought that even at time of solvent
removal the property of molded article improves from fact that
balance well it does the phase separation of micro coagulating
portion and noncoagulating portion.

[0012] It measured value of Mw/Mn in this invention, due to gel p
ermeation chromatography (GPC). measurement condition of
GPC is as follows. eluate: tetrahydrofuran, flow rate: 1.0 ml per
minute, column oven temperature: 40 °C and column:
TSKGEL GMHXL, G2000HXL, G1000HXL (Above, Tosoh
Corporation (DB 69-057-1724) supplied), value of detector:
differential refractometer and Mw/Mn calculated concerning main
peak.

[0013] In this invention, prepolymer which is improved is produc
ed from the following 2 step. namely, straight chain molecule of
molecular weight 250 to 4000 which 2 it possesses active
hydrogen, With equivalent ratio excess quantity MDI of 2.0 or
greater 10.0 or below, with reaction, first step which produces
partial prepolymer, it has been formed from second step which
removes free MDI in the partial prepolymer which is acquired under
vacuum.

[0014] Organic diisocyanate which is used in first step 0.3 wt% or
greater contains 2,4'-isomer (2,2'-isomer is included.), being a
diphenylmethane diisocyanate (It names MDI below.) where
remainder is 4,4'-isomer, part and carbodiimide modification or
other includes MDI which was done. Furthermore, it is good
procuring MDI with solid and, procuring with molten state, it is
good using, but because MDI of the molten state can exclude
dissolving operation, it is desirable.

[0015] You can list polyether glycol, polyester glycol or these c
opolymer and blend etc as the straight chain molecule of
molecular weight 250 to 4000 which possesses active hydrogen.
molecular weight under 250 elastic performance becomes bad,
4000 super with polyether glycol, in regard to polyester glycol
production with difficult. Main ones of suitable polyether glycol
are polyalkylene ether, for example polytetramethylene glycol,

チレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等である。また、これらを製造する際に用いる単量体の混合物より製造されたランダム共重合体、製造方法を変えたブロック共重合体も用いる事ができる。成形物の物性より好適に用いられるのはポリテトラメチレングリコールである。

【0016】ポリエステルグリコールは公知のように、2塩基酸と低分子グリコールとの重縮合より得られる。2塩基酸としてはコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アゼライン酸等が用いられ、また、低分子グリコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール等が使用できる。

【0017】MDIとジオールとの当量比（以後NCO/OH当量比と称する）は2.0～10.0が好ましく、さらに好ましくは2.5～7.0である。NCO/OH当量比が2.0未満では、オリゴマー生成の割合が大きくなり、未反応MDIを減圧留去してもオリゴマー生成を抑制出来ず、所望のプレポリマーは得られないので成形物の物性向上には寄与しない。また、NCO/OH当量比が10.0を超えると、目的とする組成のプレポリマー以外の未反応で遊離のMDIの含有量が多いため、後段における減圧蒸留に多くの時間を要し、プレポリマーの粘度等が変化するなど物性が変化する事が考えられ、好ましくない。

【0018】第1工程の装入順序は有機ジイソシアナートと活性水素を2個有する分子量250～4000の直鎖状分子を一括あるいは反応が進行する時間よりも十分に短い時間であればどちらにどちらを装入して反応させてもかまわないが、有機ジイソシアナートを活性水素を2個有する分子量250～4000の直鎖状分子に少量ずつ滴下、あるいは定量ポンプ等で連続装入する場合、あまり長い時間をかけて装入するとやはり分子量が実質上無限大になるため注意を要する。

【0019】第1工程の反応温度は好ましくは30～120℃、さらに好ましくは50～80℃であり、30℃より反応温度が低いと反応時間が延びてしまい、工業的に好ましくなく、また、120℃より反応温度が高いとアロハネート結合等が生成する等副反応が大量に起こり、粘度の上昇、ゲル化などを起こす原因となるため好ましくない。

【0020】第二工程における減圧蒸留は温度80～200℃、圧力2mmHg以下で行い、製造にあたっては、薄

polyethylene glycol, polypropylene glycol, the polybutylene glycol and polyhexamethylene glycol etc. In addition, when producing these, from blend of monomer which is used random copolymer which is produced, Also block copolymer which changed manufacturing method can use. property of molded article compared to fact that it is used for idealis polytetramethylene glycol.

[0016] Polyester glycol like public knowledge, is acquired from condensation polymerization of dibasic acid and the low molecular weight glycol. It can use succinic acid, adipic acid, suberic acid, sebacic acid, terephthalic acid, the hexahydroterephthalic acid and azelaic acid etc as dibasic acid, in addition, it can use the ethyleneglycol, diethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexamethylene glycol and the cyclohexane-1,4-diol etc as low molecular weight glycol.

[0017] Equivalent ratio (It names from now on NCO/OH equivalent ratio.) of MDI and diol 2.0 to 10.0 is desirable, furthermore it is a preferably 2.5 to 7.0. NCO/OH equivalent ratio under 2.0, ratio of oligomer production becomes large, because the vacuum distillation doing unreacted MDI and not be able to control oligomer production, the desired prepolymer is not acquired, it does not contribute to property improvement of molded article. In addition, when NCO/OH equivalent ratio exceeds 10.0, because content of the free MDI is many with unreacted other than prepolymer of composition which is made object, it requires many times in vacuum distillation in the poststage, changes such as property changing be able to think viscosity etc of prepolymer, it is not desirable.

[0018] As for order of introduction of 1st step lumping together straight chain molecule of molecular weight 250 to 4000 which 2 it possesses organic diisocyanate and active hydrogen, Or if it is a short time in fully in comparison with time when reaction advances, loading which in which, reacting, you are not concerned. organic diisocyanate at a time trace is dripped to straight chain molecule of molecular weight 250 to 4000 which 2 it possesses active hydrogen, Or when continuous introduction it does with such as metering pump, excessively longspending, time when it loads, because after all molecular weight becomes the infinitely large with respect to substance, it requires caution.

[0019] When reaction temperature of 1st step preferably 30 to 120℃, furthermore is preferably 50 to 80℃, thereaction temperature is lower than 30℃, reaction time extends, is not desirable in the industrially, in addition when, reaction temperature is higher than 120℃, because it becomes cause which allophanate connection etc it forms such as side reaction to happen, causes viscosity rise and gelation etc in the large scale it is not desirable.

[0020] If it does vacuum distillation in second step with temperature 80 to 200℃, and pressure 2 mmHg or less it depends on thin

膜蒸留法により出来得る限りプレポリマーの熱履歴を少なくするのが望ましい。この目的としては、スミスの薄膜蒸発機が適している。

【0021】得られた改良されたプレポリマーを用いてポリウレタン成形物を製造する際にはプレポリマーを溶媒に溶解後、鎖延長剤を用いて鎖延長を行い、得られたポリウレタンウレア溶液（以下、ポリウレタン溶液と称する）の溶媒を除去して製造する。成形物の形状は成形法により、フィルム、シート、糸状体にすることができる。

【0022】

【実施例】つぎに、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。実施例及び比較例の結果を表1に示す。例中特に断らない限りすべての部および比率は重量基準による。

【0023】

film distillation method at time of production, can it be possible it is desirable to decrease thermal history of prepolymer. As this objective, thin film evaporator of Smith is suitable.

[0021] When producing polyurethane molded article it acquired making use of prepolymer which is improved, to do chain lengthening after melting, making use of chain extender to the solvent, removing solvent of polyurethane urea solution (Below, it names polyurethane solution.) which is acquired, it produces prepolymer. It can designate shape of molded article as film, sheet and the strand with molding method.

[0022]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but these Working Example are not something which limits this invention. Result of Working Example and Comparative Example is shown in Table 1. If there is not especially notice in example, part and the ratio depend on weight basis.

[0023]

【表 1】

[Table 1]

表 1

プレポリマー							
	MDIの 異性体比	ジオール ([○])内分子量 Mw / Mn	減圧蒸留 操作	NCO%	粘度 cps 25°C	遊離MDI の量 重量%	Mw/Mn値
実施例 1	2,2' MDI < 0.1% 2,4' MDI 0.6% 4,4' MDI 99.4%	PTMEG (1958) Mw/Mn=1.9	140°C 10 x10 ⁻³ mmHg	3.01	138000	0.15	2.2
比較例 1	2,2' MDI < 0.1% 2,4' MDI 0.6% 4,4' MDI 99.4%	PTMEG (1958) Mw/Mn=1.9	蒸留操作 なし	3.28	107000	10.2	8.5
比較例 2	2,2' MDI < 0.1% 2,4' MDI 0.6% 4,4' MDI 99.4%	PTMEG (1958) Mw/Mn=1.9	蒸留操作 なし	1.73	310000	3.74	17.2
実施例 2	2,2' MDI 0.3% 2,4' MDI 40.2% 4,4' MDI 59.5%	PTMEG (1958) Mw/Mn=1.9	140°C 10 x10 ⁻³ mmHg	3.05	129000	0.18	3.8
比較例 3	2,2' MDI 0.3% 2,4' MDI 40.2% 4,4' MDI 59.5%	PTMEG (1958) Mw/Mn=1.9	蒸留操作 なし	3.32	102000	11.4	9.2
実施例 3	2,2' MDI < 0.1% 2,4' MDI 0.9% 4,4' MDI 99.1%	EG77 [△] [△] [△] (1829) Mw/Mn=2.1	130°C 10 x10 ⁻³ mmHg	3.25	98000	0.23	2.2
比較例 4	2,2' MDI < 0.1% 2,4' MDI 0.9% 4,4' MDI 99.1%	EG77 [△] [△] [△] (1829) Mw/Mn=2.1	蒸留操作 なし	3.49	87500	12.9	7.9

【0024】実施例 1

内容積 1 リットルのガラス製反応器に 2, 4' -ジフェニルメタンジイソシアナート (以下、2, 4' MDI と称する) を 0.6% 含有する 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアナート (以下、4, 4' MDI と称する) からなる MDI 250g (2.00 当量)、分子量が 1958 で、Mw/Mn が 1.9 であるポリテトラメチレングリコール (以下、PTMEG と称する) 490g (0.50 当量) を装入した。窒素気流下に 85°C で 3 時間反応させ、NCO 基含有量 (以下、NCO% と称する) 3.01%、粘度 3400 cps / 25°C のパースシャルプレポリマーを得た。

[0024] Working Example 1

MDI 250g(2.00 equivalent) and molecular weight which consist of 4, 4' diphenylmethane diisocyanate (Below , it names 4, 4' MDI.) which 2, 4'-di phenyl methane diisocyanate (Below , it names 2, 4' MDI.) 0.6% is contained being 1958 in glass reactor of internal volume 1 liter, the polytetramethylene glycol (Below , it names PTMEG.) 490g(0.50 equivalent) where Mw/Mn is 1.9 was loaded. Under nitrogen stream 3 hours reacting with 85 °C, NCO group content (Below , it names NCO % .) 3.01% , it acquired partial prepolymer of viscosity 3400 cps /25 °C. free MDI was distilled with condition of 140 °C and 0.01 mmHg

このパーシャルプレポリマー500gを、薄膜蒸発機を用いて140℃、0.01mmHgの条件で遊離MDIを留出させた。留出MDIは83.8gであり、得られたプレポリマーのNCO%は3.01%、粘度は138000cps/25℃、遊離MDIは0.15%であった。また、Mw/Mnの値は2.2でありオリゴマーも少なく遊離MDIの含量も充分に減少した。

【0025】比較例1

実施例1と同一の反応器にて、MDIの量を125gにする他は同様に、プレポリマーを合成した。遊離MDIの留去は行なわなかった。得られたプレポリマーのNCO%は3.28%、粘度は107000cps/25℃、遊離MDIの量は10.2重量%であった。また、Mw/Mnの値は8.5であり、オリゴマーが大量に生成し、遊離MDIの含量も充分には減少していない。

【0026】比較例2

実施例1と同一の反応器、MDI、PTMEGにて、MDIの量を94gにする他は同様にプレポリマーを合成した。遊離MDIの留去は行なわなかった。得られたプレポリマーのNCO%は1.73%、粘度は310000cps/25℃、遊離MDIの量は3.74重量%であった。また、Mw/Mnの値は17.2でありオリゴマーが大量に生成し、遊離MDIの含量も充分には減少していない。

【0027】実施例2

実施例1と同一の反応器にて、使用するMDIの核体比が、2,4' MDI 40.5% (2,2' MDIを含む以下同じ) 4,4' MDI 59.5%のものを使用する他はまったく同様にして、部分プレポリマーを合成し、薄膜蒸発器を用いて遊離MDIを除去した。得られたプレポリマーのNCO%は3.05%、粘度は129000cps/25℃、遊離MDIの量は0.18重量%であった。また、Mw/Mnの値は3.8でありオリゴマーも少なく遊離MDIの含量も充分に減少した。

【0028】比較例3

実施例2と同一の反応器、MDI、PTMEGにて、MDIの量を125gにする他は同様にプレポリマーを合成した。遊離MDIの留去は行なわなかった。得られたプレポリマーのNCO%は3.32%、粘度は102000cps/25℃、遊離MDIの量は11.4重量%であった。また、Mw/Mnの値は9.2であり、オリゴマーが生成し、遊離MDIの含量も減少していない。

【0029】実施例3

実施例1と同一の反応器、MDIで、使用するジオールをエチレングリコールとアジピン酸との縮合により得られる分子量が1829、Mw/Mnが2.1であるエチレング

this partial prepolymer 500g, making use of thin film evaporator. distilled MDI was 83.8g, as for NCO % of obtained prepolymer as for the 3.01 % and viscosity as for 138000 cps /25 °C and free MDI was 0.15 %. In addition, value of Mw/Mn was 2.2, also oligomer decreased also content of free MDI to satisfactory little.

[0025] Comparative Example 1

With same reactor as Working Example 1, besides quantity of MDI is designated as 125g in same way, prepolymer was synthesized. It did not remove free MDI. As for NCO % of obtained prepolymer as for 3.28 % and viscosity as for the quantity of 107000 cps /25 °C and free MDI it was a 10.2 wt%. In addition, value of Mw/Mn it is a 8.5, oligomer forms in the large scale, has not decreased either content of free MDI to the satisfactory .

[0026] Comparative Example 2

Same reactor as Working Example 1, with MDI and PTMEG, besides the quantity of MDI is designated as 94g prepolymer was synthesized in same way. It did not remove free MDI. As for NCO % of obtained prepolymer as for 1.73 % and viscosity as for the quantity of 310000 cps /25 °C and free MDI it was a 3.74 wt%. In addition, value of Mw/Mn it is a 17.2 and oligomer forms in large scale, has not decreased either content of free MDI to the satisfactory .

[0027] Working Example 2

Nuclear ratio of MDI which with same reactor as Working Example 1, is used, besides those of 2,4' MDI 40.5 % (Below including 2,2' MDI, same) 4,4' MDI 59.5 % are used synthesized the portion prepolymer with completely as similar, removed free MDI making use of the thin film evaporator. As for NCO % of obtained prepolymer with 3.05 %, as for viscosity with the 129000 cps /25 °C, as for quantity of free MDI it was a 0.18 weight %. In addition, value of Mw/Mn was 3.8, also oligomer decreased also content of free MDI to satisfactory little.

[0028] Comparative Example 3

Same reactor as Working Example 2, with MDI and PTMEG, besides the quantity of MDI is designated as 125g prepolymer was synthesized in same way. It did not remove free MDI. As for NCO % of obtained prepolymer with 3.32 %, as for viscosity with the 102000 cps /25 °C, as for quantity of free MDI it was a 11.4 wt%. In addition, value of Mw/Mn it is a 9.2, oligomer forms, has not decreased either content of free MDI.

[0029] Working Example 3

Same reactor as Working Example 1, diol which with MDI, is used the molecular weight which is acquired by condensation of ethyleneglycol and the adipic acid besides ethyleneglycol adipate

リコールアジペートを使用する他はまったく同様にして、部分プレポリマーを合成し、薄膜蒸発器を用いて遊離のMDIを除去した。得られたプレポリマーのNCO%は3.25%、粘度は98000cps/25℃、遊離MDIの量は0.23重量%であった。また、Mw/Mnの値は2.2であり、オリゴマーも少なく遊離のMDIの含量も充分に減少した。

【0030】比較例4

実施例3と同一の反応器、MDI、エチレングリコールアジペートにて、MDIの量を125gにする他は同様にプレポリマーを合成した。遊離MDIの除去は行なわなかった。得られたプレポリマーのNCO%は3.49%、粘度は87500cps/25℃、遊離MDIの量は12.9重量%であった。また、Mw/Mnの値は7.9であり、オリゴマーが生成し、遊離MDIの含量も減少していない。

【0031】

【発明の効果】本発明により、遊離MDIの量が少ない、また、オリゴマーの生成も少ないプレポリマーが得られた。

where 1829 and Mw/Mn are 2.1 is used portion prepolymer was synthesized with completely as similar, free MDI was removed making use of thin film evaporator. As for NCO % of obtained prepolymer with 3.25 %, as for viscosity with the 98000 cps /25 °C, as for quantity of free MDI it was a 0.23 wt%. In addition, value of Mw/Mn was 2.2, also oligomer decreased also content of free MDI to satisfactory little.

[0030] Comparative Example 4

Same reactor as Working Example 3, with MDI and ethylene glycol adipate, besides the quantity of MDI is designated as 125g prepolymer was synthesized in same way. It did not remove free MDI. As for NCO % of obtained prepolymer with 3.49 %, as for viscosity with the 87500 cps /25 °C, as for quantity of free MDI it was a 12.9 weight %. In addition, value of Mw/Mn it is a 7.9, oligomer forms, has not decreased either content of free MDI.

[0031]

[Effects of the Invention] Due to this invention, quantity of free MDI is small, in addition, the little prepolymer acquired also formation of oligomer.